

論文の要旨

題目 Development of New D-A Type Conjugated Systems with Si- and Ge-Bridged Bithiophenes and Applications to DSSCs

(Si・Ge-架橋ビチオフェンを含む新しいD-A型共役系の開発とDSSCへの応用)

氏名 安達 洋平

色素増感太陽電池(DSSC)は、安価で環境調和型の次世代太陽電池として期待される光電変換素子である。一般にこの素子は、TiO₂ナノ粒子をFTO透明電極上に焼結し、その表面を色素で化学修飾した後、電解液を介して白金対極で挟み込んだ構造を持つ。素子の材料の中で決定的に光電変換特性を左右するのは増感色素である。増感色素には幅広い領域での光吸収、TiO₂への効率的な電子注入、TiO₂との安定な結合が求められる。増感色素の中でも、ドナー(D)- π -アクセプター(A)型有機色素は、安価・可視領域の強い吸収などの優れた利点を持ち、有望である。

一方で、ビチオフェンの β 位を14族元素で架橋した骨格は、高い平面性や蛍光量子収率、電子供与性などの特性を持つことから、これまでに有機薄膜太陽電池や有機薄膜トランジスタ、有機ELなどの有機半導体材料のビルディングユニットとして盛んに応用が検討されている。一方で、DSSCの増感色素のユニットとして応用した例は数少ない。本論文は、ビチオエフェンをSi-Siで架橋したジシラノビチオフェン(DSBT)及びGeで架橋したジチエノゲルモール(DTG)をDSSCの増感色素のビルディングユニットとして導入し、その光電変換特性などを明らかにしたものである。

Chapter 1 では、DSBT を D-A 型ポリマーのドナー部及び吸着基として応用した結果を報告した。一般に、色素はカルボキシル基を末端に持ち、TiO₂ 表面とエステル結合を介して吸着する。このエステル結合は湿気等の影響で容易に加水分解するため、DSSC の短寿命化の一因とされている。本研究ではより熱的・化学的に安定な Si-O 結合に着目した。 π 系と結合した Si-Si 結合は光反応性があることが知られており、過去にジシラニレン-オリゴチエニレン交互 σ - π 共役ポリマーを、光照射によって TiO₂ 表面の修飾に用いた例が報告されている。この場合、Si-Si 結合が開裂し、光吸収を担う π 系は TiO₂ 表面と安定な Si-O-Ti 結合を介して結合していると予想されている。一方で、Si-Si 結合の開裂に伴い σ - π 共役系は分断され、吸収が短波長化することが欠点であった。この問題を解決するため、本研究では DSBT の π 共役ポリマーを合成し、DSSC への応用を試みた。DSBT のポリマーは主鎖に Si-Si 結合を含まないため、TiO₂ 表面と Si-O-Ti 結合を形成しても吸収の短波長化が抑えられると期待した。また、ピリジンのようなアジン環は TiO₂ 表面のルイス酸サイトと配位結合し、高い効率で電子注入が可能であることが報告されており、DSSC 性能の改善が期待できることから、ピリジン・ピラジンの D-A 型コポリマーについても合成を行った。吸収スペクトルの測定から、DSBT ポリマーは 400-650nm の幅広い領域の吸収が可能であるとわかった。DSBT のポリマー溶液に TiO₂ 電極を浸し、光照射するか遮光下で放置することで、ポリマー修飾 TiO₂ 電極が得られた。DSSC を作成し評価を行ったところ、ホモポリマーを光照射によって修飾した電極は遮光下で修飾したものより高い電流値を示したことから、光照射が効果的に Si-O-Ti 結合の形成を促し、より多くのポリマーが TiO₂ 電極表面に修飾されたことが示唆された。アジン環とのコポリマーは両条件で十分に TiO₂ 表面に吸着し、DSBT-ピラジンのコポリマーを用いた電極が最大で 0.89% という変換効率を与えた。この値は前述の σ - π 共役ポリマーを用いた以前の検討例と比較して最も高い値で

ある。しかし、この電極が遮光下での浸漬により作成したものであったことから、光照射による Si-O-Ti 結合の効果的な形成と、吸収を長波長化させ変換効率を改善するというコンセプトを両立するためには、より子細な分子設計を要すると考えられる。一方で、DSBT ホモポリマーが遮光下でも TiO₂ 表面に吸着したことは興味深い現象である。これは DSBT の Si-Si 結合が熱的に開裂したことを示唆している。モデル化合物の DFT 計算から、DSBT と TiO₂ との反応は極めて発熱的であると明らかになった。これはシロキシン結合の安定性や、DSBT の環歪みに起因すると考えられる。この結果は DSBT を無機酸化物の簡便な表面修飾剤の一ユニットとして利用できる可能性を示している。

Chapter 2 では、DTG を π スペーサーとする D- π -A- π -A 型色素を合成し、その太陽電池特性を明らかにした。一般的な D- π -A 型有機色素の光電変換は 400~700nm 程度の可視光領域に限定される。しかし、太陽光のエネルギーの内、可視光の占める割合は 50%程度であり、残りのエネルギーは主に近赤外~赤外光に含まれる。そのため、DSSC の性能向上のためには近赤外領域での光電変換は必須条件である。そこで筆者が着目したのは、近年提案された D- π 1-A1- π 2-A2 型骨格である。この骨格は、従来の D- π -A 型の π スペーサー部に電子求引性のユニットを導入したもので、耐光性や電子注入効率の向上に加え、近赤外領域での光電変換が報告されている。本研究では A1 ユニットの強力な電子求引性を持つピリジノチアジアゾールを導入した。さらに、 π 1 スペーサーに DTG を初めて導入した。一般に、 π スペーサーには嵩高い置換基が導入され、TiO₂ 表面での色素凝集を抑える役割が期待される。 π スペーサーとして Si 架橋ビチオフエン(ジチエノシロール, DTS)を用いた色素はこれまでに幾つか合成されており、DTS が色素凝集を効果的に抑える優れたユニットであることが報告されている。本研究では DTS でなく DTG を用いた。Ge-C 結合は Si-C 結合と比べ分極が小さいため、求核剤等に対する色素の化学的な安定性が向上すると考えられる。また、Ge-C 結合長は Si-C より長く、色素間隔を離すことで TiO₂ 上での色素凝集を抑える効果を期待した。A2 ユニットにはピリジン、カルボン酸、シアノアクリル酸の三種を検討した。合成した色素は A2 ユニットの電子求引性に依らず 600 nm 付近に強い吸収を示し、D- π 1-A1- π 2-A2 型の骨格が効果的に共役を拡張していることがわかった。また、ピリジン、カルボン酸を A2 末端とする色素では溶液中と TiO₂ 薄膜上の吸収スペクトルが概ね同じ波長帯にあり、これらの色素では DTG が効果的に色素凝集を抑えていることが示唆された。3 つの色素を DSSC へ応用したところ、光電変換領域は 400~950 nm と極めて広く、近赤外領域での光電変換が可能であると明らかになった。ピリジンを A2 末端とする色素が最も高い短絡電流及び光電変換効率を示し、それぞれ 9.52 mA cm⁻², 2.76% という値であった。これはピリジンアンカーが優れた電子注入能を持つことに由来すると考えられる。この変換効率は光電変換領域が広範囲であったことを考慮すれば、決して高い値ではない。原因は、広範な光電変換領域に相当する電流値が得られていないことと、開放電圧が 0.43V 程度と理論値の半分しか取り出せていないことである。前者は色素の電子注入効率に、後者は電荷再結合の程度にある程度依存する。作成した DSSC のインピーダンス測定の結果から、これらの色素を用いた系では電荷再結合が極めて早く、これにより開放電圧が減少したものと結論付けられた。

Chapter 3 では、Chapter 2 で合成した D- π 1-A1- π 2-A2 型色素の改良を行った。まず、D 部位のトリフェニルアミンのフェニル基上に疎水性のヘキシロキシ基を導入した。色素を疎水化することで TiO₂ 表面と電解質の接触を妨げ、電荷再結合を抑えることで開放電圧の改善を狙った分子設計である。また、 π 2 スペーサーをチオフエン環からベンゼンに置換した色素も合成した。これは、LUMO を支配的に決定する A1- π 2-A2 部の平面性を低下させることで、色素の LUMO を正側にシフトさせることが目的

である。TiO₂の導電帯準位と色素の LUMO とのギャップを広げることで、電子注入のドライビングフォースを大きくし、電子注入効率の改善を狙った。新しく合成した 2 つの色素は改良前の色素とほぼ同じ位置に吸収帯を持っていたが、CV と吸収端から算出した HOMO, LUMO 準位は異なっていた。ヘキシロキシ基の導入により HOMO は大きく正側にシフトし、LUMO も同様に影響を受け、わずかに正側にシフトした。また、 $\pi 2$ スペーサーをチオフェン環からベンゼンに置換した色素では、狙い通り A1- $\pi 2$ -A2 の平面性の低下に伴い、LUMO がさらに大きく正側にシフトした。これらの色素を DSSC へ応用したところ、以前より大幅に改善した太陽電池特性を示した。特に短絡電流値は大きく上昇し、 $\pi 2$ スペーサーをチオフェンとする色素が最大で 18.0 mA cm⁻² という値を与え、変換効率は 5.20%まで向上した。また、開放電圧も 0.47V まで改善した。これは疎水性のヘキシロキシ基が電荷再結合を抑えた効果によるものと考えられる。さらに開放電圧を向上させるため、電解液に 4-*tert*-butylpyridine(TBP)を添加した。TBP は TiO₂表面に配位し、TiO₂の導電帯準位を正側にシフトする。そのため、一般に開放電圧が上昇し電流値は減少する。改良した色素を用いた DSSC の電解液に TBP を添加したところ、狙い通り開放電圧は大きく改善し、最大で 0.54V まで上昇した。TBP を添加した場合にはベンゼンを $\pi 2$ スペーサーとする色素の方が変換効率は高く、6.09%という値が得られた。これは、ベンゼンスペーサーの色素の方が高い LUMO 準位を有するため、TBP の添加により TiO₂の導電帯が正側シフトしても LUMO との間に十分なエネルギー差があり、電子注入効率の低下が抑えられたことが一つの原因であると考えられる。

以上の結果から、ピチオフェンの β 位を 14 族元素で架橋した骨格は DSSC の増感色素のユニットとして十分な機能性を持つと明らかになった。DSBT ポリマーは TiO₂ 表面との反応性を示し、増感色素としての機能だけでなく、無機酸化物の表面修飾の一ユニットとしての潜在性を示した。DTG を π スペーサーとする D- $\pi 1$ -A1- $\pi 2$ -A2 型色素は最大で 6.09%という変換効率を示し、一つの高効率な増感色素骨格として評価できる結果を得た。